

STN Karlsruhe

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
ACCESSION NUMBER: 1977-25423Y [15] WPIDS
TITLE: Storage stable elastomer compsn. - comprises a
polysiloxane, a polyurethane, a silane or siloxane
hardening agent and a catalyst.
DERWENT CLASS: A25 A26 A96 E11
PATENT ASSIGNEE(S): (FARB) BAYER AG
COUNTRY COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DE 2543966	A	19770407	(197715)*				<--

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1975-2543966 19751002
INT. PATENT CLASSIF.: C08L075-04; C08L083-04
BASIC ABSTRACT:

DE 2543966 A UPAB: 19930901
Storage stable elastomers which harden at room temp. under the influence of water comprise a components (I): 10-90 wt.% diorganopolysiloxane (A) and 10-90 wt.% (siloxane modified) polyurethane prepolymer (B) and as component (II): 0.5-10 pt. wt. per 100 pt. wt. (I) cross-linking agent (C) and 0.1-10 pt. wt. per 100 pts. wt. (I) conentional hardening catalyst.

(A) is of formula HO-SiR₂O n -
SiRR'O m-H where R is not > 10C (halo)alkyl, alkenyl, or aryl; R' is H or as R; n is 2-10,000 and m is 1-50. (C) is a 1-5C tetralkoxysilane or an alkylpolysilicate.

(B) is of formula: R₁O-SiR₂ - CHR₃ - NR₄-CO-NH -
Q'-NHC(O)-X-Q-C(O) NH -a-Q'-NH-CO-NR₄-CHR₃-SR₂-OR₁ where R₁ is 1-8C alkyl or 6-10C cycloalkyl; R₂ is an opt. halogen or nitrile substd. 1-10C alkyl, 6-10C cycloalkyl, 6-18C (alk)aryl or aralkyl; R₃ is H, Me or phenyl; R₄ is H or as R₂; Q' is divalent 4-36C alkylene, 6-10C cycloalkylene, 7-46C arylalkylene or alkylarylene, or a 6C or 10C arylene gp.; X is O, NH or NY; Y is 1-8C alkyl; Q is a divalent ester, ether, urethane, urea, carbonate amide residue opt. contg. siloxane gps. of mol. wt. 200-80000 and a is 1-20.

The compsn. is easily prepd, stable, free flowing, solventless and harder than pure silicone compsns. It may be used for e.g. taking impressions of teeth.

FILE SEGMENT: CPI
FIELD AVAILABILITY: AB
MANUAL CODES: CPI: A05-G01E; A06-A00B; A08-D; A12-V03; E05-E

Page Blank (uspto)

51

Int. Cl. 2:

C 08 L 83/04

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 L 75/04

DEUTSCHES PATENTAMT



Behörden Eigentum

DT 25 43 966 A 1

11

Offenlegungsschrift 25 43 966

21

Aktenzeichen:

P 25 43 966.1

22

Anmeldetag:

2. 10. 75

43

Offenlegungstag:

7. 4. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Zu Elastomeren härtbare Formmassen auf Basis von
Polysiloxan-Polyurethan-Mischpolymeren

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

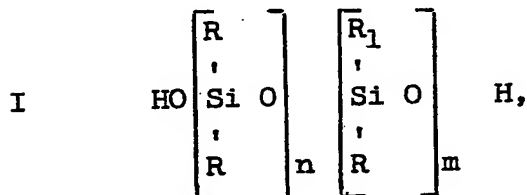
Thom, Karl-Friedrich, Dr.; Goller, Heinz, Dr.; 5000 Köln

DT 25 43 966 A 1

Patentanspruch

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit lägerfähige, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren härtende Formmassen auf der Basis von Polysiloxan-Polyurethan-Mischpolymeren, die gegebenenfalls Füllstoffe und/oder Weichmacher enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente 1

- a) 10-90 Gew.-Teile Diorganopolysiloxane mit endständigen SiOH-Gruppen der Formel I

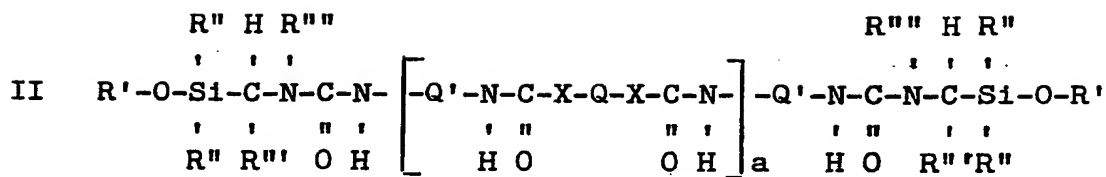


wobei

- R für einen Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Halogenalkylrest mit bis zu 10 C-Atomen,
 R₁ für Wasserstoff, einen Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Halogenalkylrest mit bis zu 10 C-Atomen steht und
 n 2 - 10.000 und
 m 1 - 50 bedeutet

und b) 10-90 Gew.-Teile Polyurethan-Praepolymere oder siloxanmodifizierte Polyurethan-Praepolymere mit jeweils endständigen, über Harnstoff-Brücken gebundenen





wobei

- R' für einen C₁-C₈ Alkyl- oder C₆-C₁₀-Cycloalkylrest;
R'' für einen gegebenenfalls Halogen- oder Cyan-
substituierten C₁-C₁₀-Alkyl-, C₆-C₁₀ Cycloalkyl
oder C₆-C₁₈-Aryl- bzw. Aralkyl- oder Alkarylrest,
R''' für H, Methyl oder Phenyl
R'''' für H, oder einen gegebenenfalls Halogen- oder Cyan-
substituierten C₁-C₁₈-Alkyl-, C₆-C₁₀-Cycloalkyl- oder
C₆-C₁₈ Aryl- bzw. Aralkyl- oder Alkarylrest,
Q' für einen zweiwertigen Alkylenrest mit 4-36 C-
Atomen, einen zweiwertigen C₆-C₁₀-Cycloalkylen,
C₇-C₄₆-Arylalkylen-, C₆ oder C₁₀-Arylen- oder
C₇-C₄₆-Alkylarylenrest,
X für O, NH oder NY (Y=C₁-C₈-Alkyl)
Q für einen zweiwertigen, durch Entzug von H-Atomen
abgeleiteten Rest einer Ester-, Äther-, Urethan-,
Harnstoff-, Carbonat-, Amid- Verbindung, die
gegebenenfalls zusätzlich Siloxangruppen aufweisen
kann, vom Molekulargewicht 200-80.000 steht und
a eine ganze Zahl von 1 - 20 bedeutet

und als Komponente 2

a) als Vernetzer 0.5 - 10 Gew.-Teile/pro 100 Gew.-Teile Komponente 1 einer Alkoxysiliciumverbindung, die aus einem Tetraalkoxysilan oder einem Alkylpolysilicat besteht, worin

- 3 -

2543966

jede Alkoxygruppe 1-5 C-Atome enthält und
b) 0.1 - 10 Gew.-Teile/pro 100 Gew.-Teile Komponente 1
eines an sich bekannten Härtungskatalysator enthalten.

Le A 16 691

- 17 -

709814/0876

Er-her

Zentralbereich
Patente, Marken
und Lizenzen

509 Leverkusen, Bayerwerk

30. Sep. 1975

4

Zu Elastomeren härtbare Formmassen auf Basis von Polysiloxan- Polyurethan-Mischpolymeren

Die vorliegende Erfindung betrifft in Abwesenheit von Feuchtigkeit lagerfähige und durch Einwirkung von Feuchtigkeit bei Raumtemperatur zu Elastomeren härtbare Zweikomponentenmassen, bestehend aus

- a) einem Gemisch aus Diorganopolysiloxanen mit SiOH-Endgruppen und Polyurethan-Praepolymeren oder siloxan-modifizierten Polyurethan-Praepolymeren mit endständigen, über Harnstoff-Brücken gebundenen Silylgruppen und
- b) einem Kieselsäureester und Härtungskatalysator.

Bei Raumtemperatur vulkanisierbare Zweikomponenten-Systeme auf der Basis von Organopolysiloxanen sind an sich bekannt (W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim, 1968 S. 340). Der größte Anteil dieser u.a. für Abformungen und als Elektroisolierungen Verwendung findenden Siliconkautschuke fällt auf Systeme, die im wesentlichen aus Diorganopolysiloxanen mit SiOH-Endgruppen und gegebenenfalls Füllstoffen und/oder Weichmachern (Komponente 1) bestehen und die durch Zugabe einer zweiten Komponente, die eine Abmischung aus einem Vernetzer und einem Härtungskatalysator darstellt, in Gegenwart von Wasser (z.B. Luftfeuchtigkeit) aushärten.

Da Polyurethane gegenüber den Polysiloxanen im allgemeinen einen erheblichen wirtschaftlichen Vorteil aufweisen, wäre es erstrebenswert, Zweikomponenten-Massen herzustellen, die einen teilweisen Ersatz der Silicon-Komponente durch Polyurethane ohne großen technischen Aufwand erlauben. Darüber hinaus ist es für bestimmte Anwendungszwecke - beispielsweise als Zahnabdruckmassen - vorteilhaft, Kautschuke einzusetzen, die nach den bewährten Prinzipien der bei Raumtemperatur vulkanisierbaren Siliconkautschuke aushärten, zusätzlich jedoch noch eine größere Härte aufweisen als nicht modifizierte Siliconkautschuke.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Zweikomponenten-System zu finden, das aus wirtschaftlichen und technischen Gründen folgende Bedingungen erfüllen muß:

- a) die Herstellung der Zweikomponentenmassen soll ohne hohen apparativen Aufwand und ohne Anwendung hoher Temperaturen erfolgen, beispielsweise in handelsüblichen Mischern,
- b) das Zweikomponenten-System muß eine lösungsmittelfreie fließfähige Masse darstellen, eine zur Verarbeitung ausreichende offene Zeit besitzen und nach 24-stündiger Vulkanisationszeit bei Raumtemperatur klebfrei ausgehärtet sein, und
- c) das neue System sollte nach der Vulkanisation eine gegenüber den herkömmlichen bei Raumtemperatur vulkanisierbaren Siliconkautschuken verbesserte Härte aufweisen.

An Vorschlägen, entsprechende Systeme herzustellen, hat es bisher nicht gefehlt, doch konnte diese Aufgabe in zufriedenstellender Weise noch nicht gelöst werden.

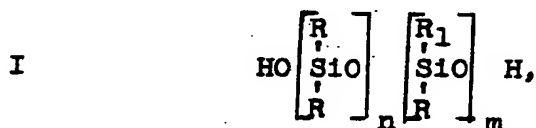
In der US-Patentschrift 3.632.557 wird die Herstellung von Polyurethanen mit endständigen Organosilylharnstoffgruppen beschrieben. Diese Produkte, die durch Addition von

γ -Aminopropyltrialkoxysilan an NCO-Praepolymere entstehen, enthalten jedoch keine Polysiloxanblöcke und damit auch nicht die gewünschte Kombination von Polyurethan und Polysiloxan und somit auch nicht die angestrebten Eigenschaften.

Weiterhin sind aus den deutschen Offenlegungsschriften 2.155.258, 2.155.259, 2.155.260 Poly-Additionsprodukte aus α -Aminomethylalkoxysilanen und NCO-Verbindungen bekannt. Mit diesem System, das allerdings an die Anwesenheit stabilisierender Lösungsmittel gebunden ist, wird der Einbau von Siloxanblöcken durch Kondensation mit Silanol-
endgestoppten Polysiloxanen ermöglicht. Da bekanntlich aber Lösungsmittel in Zweikomponentenmassen unerwünscht sind - das verdampfende Lösungsmittel führt zu einem Schwund des Zwei-Komponentenkautschuks - ist der Einsatz dieses Systems in Zwei-Komponenten-Siliconkautschukmassen nicht geeignet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zweikomponentenmassen auf der Basis von Polysiloxan-Polyurethan-Mischpolymeren, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Komponente 1

a) 10 - 90 Gew.-Teile Diorganopolysiloxane mit endständigen SiOH-Gruppen der Formel I



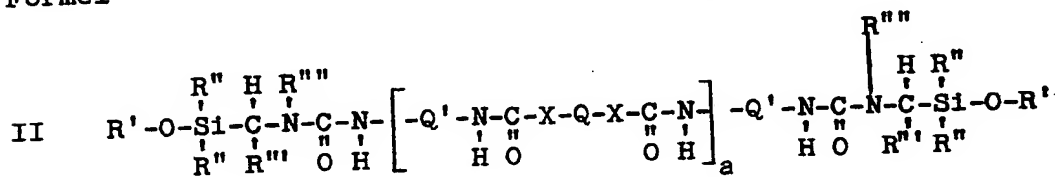
wobei

R für einen Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Halogenalkylrest mit bis zu 10 C-Atomen,

R₁ für Wasserstoff, einen Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Halogenalkylrest mit bis zu 10 C-Atomen steht und

n 2 - 10.000 und
m 1 - 50 bedeutet und

b) 10 - 90 Gew.-Teile Polyurethan-*praepolymere* oder siloxan-modifizierte Polyurethan-*praepolymere* mit jeweils endständigen, über Harnstoff-Brücken gebundenen $\begin{matrix} R'' \\ -CH-Si-OR' \\ R'''R'' \end{matrix}$ -Gruppen der Formel



wobei

- R' für einen C₁ - C₈-Alkyl- oder C₆ - C₁₀-Cycloalkylrest,
R'' für einen gegebenenfalls Halogen- oder Cyan-substituierten C₁ - C₁₀-Alkyl-, C₆ - C₁₀-Cycloalkyl- oder C₆ - C₁₈-Aryl- bzw. Aralkyl- oder Alkarylrest,
R''' für H, Methyl oder Phenyl,
R'''' für H, oder einen gegebenenfalls Halogen- oder Cyan-substituierten C₁ - C₁₈-Alkyl-, C₆ - C₁₀-Cycloalkyl- oder C₆ - C₁₈-Aryl- bzw. Aralkyl- oder Alkarylrest,
Q' für einen zweiwertigen Alkylenrest mit 4 - 36 C-Atomen, einen zweiwertigen C₆ - C₁₀-Cycloalkylen-, C₇ - C₄₆-Arylalkylen-, C₆- oder C₁₀-Arylen- oder C₇ - C₄₆-Alkylarylenrest,
X für O, NH oder N-Y (Y = C₁-C₈-Alkyl),
Q für einen zweiwertigen, durch Entzug von H-Atomen abgeleiteten Rest einer Ester-, Äther-, Urethan-, Harnstoff-, Carbonat-, Amidverbindung, die gegebenenfalls zusätzlich Siloxangruppen aufweisen kann, vom Molekulargewicht von 200 bis 80.000 steht und
a eine ganze Zahl von 1 bis 20 bedeutet,

und als Komponente 2

- a) als Vernetzer 0,5 - 10 Gew.-Teile/100 Gew.-Teile Komponente 1) einer Alkoxysiliciumverbindung, die aus einem Tetraalkoxysilan oder einem Alkylpolysilicat besteht, worin jede Alkoxygruppe 1 - 5 C-Atome enthält und
- b) 0,1 - 10 Gew.-Teile/100 Gew.-Teile Komponente 1) eines an sich bekannten Härtungskatalysators enthalten.

Darüber hinaus kann die Komponente 1 noch bis zu 60 Gew. Teile Füllstoff und Weichmacher enthalten.

Die Organopolysiloxane mit endständigen SiOH-Gruppen sind allgemein bekannt und werden nach bekannten Methoden, z.B. durch Hydrolyse von Halogensilanen erhalten. Die bevorzugten Reste sind für R bzw. R_1 z.B. Methyl, Äthyl, Phenyl, Vinyl, Chlormethyl.

Polyurethanpraepolymere oder siloxanmodifizierte Polyurethanpraepolymere der Formel II werden durch Addition

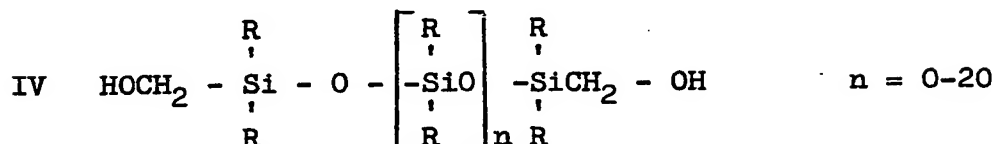
- a) von NCO-Praepolymeren, oder
- b) von siloxanmodifizierten NCO-Praepolymeren mit z.B. α -Aminoalkyldimethyl-monoäthoxysilan hergestellt.

Die NCO-Praepolymeren werden durch Reaktion von Diisocyanaten mit hydroxyfunktionellen Polyäthern oder Polyestern hergestellt, wobei die Umsetzung in an sich bekannter Weise - gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren - stattfindet (vergleiche z.B. Polyurethanes: Chemistry and Technology, Saunders and Frisch, Intersc. Publishers, New York 1963 (Part I) and 1964 (Part II)).

Die Herstellung von siloxanmodifizierten NCO-Praepolymeren erfolgt derart, a) daß NCO-Praepolymere mit einem α -Aminoalkyl-endgestoppten Polysiloxan, z.B. mit Cyclohexylamin endgestoppten,



und/oder einem Hydroxyalkylpolysiloxan



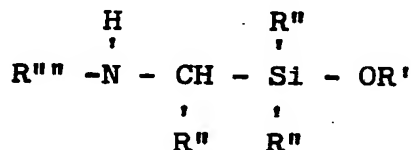
wobei R = Alkyl-, bevorzugt CH₃, Alkenyl-,
bevorzugt Vinyl-, Aryl-,
bevorzugt Phenyl- oder
Halogenalkyl-,
bevorzugt Chlormethylrest ist,
unter Erhalt der NCO-Endgruppen umgesetzt werden,

b) daß die Umsetzung des α, ω -Dihydroxypolyäther mit dem Diisocyanat in Gegenwart des Aminoalkylpolysiloxans und/oder Hydroxyalkylpolysiloxans erfolgt.

Die Herstellung der Verbindungen II erfolgt in der Weise, daß man das α -Aminoalkyldialkyl-monoalkoxysilan mit dem Isocyanat-Praepolymer bei einer Temperatur zwischen -20°C und 150°C - gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels - umsetzt. Die Mengenverhältnisse zwischen der Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindung und dem Aminoalkylsilanderivat bemißt man so, daß äquivalente Mengen eingesetzt werden, d.h., daß eine Isocyanatgruppe mit einer Aminogruppe zur Reaktion kommt. Diese erhaltenen Additionsprodukte, die an den Kettenenden über eine Harnstoff-Brücke gebunden hydrolysierbare SiOR'-Gruppen tragen, stellen

niedrig bis hochviskose Flüssigkeiten oder Wachse dar mit Viskositäten von 500-500.000 cP/25°, vorzugsweise 5.000 - 100.000 CP. α-Aminoalkylsilanderivate können entsprechend der Lehre der DT-OS 1.812.504 und DT-OS 1.812.562 hergestellt werden.

Bevorzugt werden Verbindungen der allgemeinen Formel



z.B. $\begin{array}{c} \text{H} \qquad \text{CH}_3 \\ | \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, das aus der Umsetzung aus Cyclo-

hexylamin mit Dimethylchlormethyl-äthoxysilan resultiert.

Als Beispiele für Diisocyanate der allgemeinen Formel

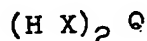


kommen die an sich bekannten aliphatischen cycloaliphatischen, araliphatischen und aromatischen Isocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise Äthylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DT-AS 1 202 785, US-PS 3 401 190), 2,4- und 2,6-Hexahydro-toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und

1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat.

Selbstverständlich ist es auch möglich, beliebige Mischungen der oben genannten Diisocyanate zu verwenden. Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Diisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren.

Als Beispiele für die Umsetzungsprodukte



der Diisocyanate kommen beliebige OH-, NH_2 -, NHR-, sowie Äther-, Ester-, Urethan-, Harnstoff-, Carbonat-, Amid-Gruppen aufweisende Verbindungen vom Molekulargewicht 200 bis 80.000 infrage. Zusätzlich können die NCO-Praepolymeren Siloxansegmente enthalten, die über Urethan- und/oder Harnstoff-Brücken z.B. an den Polyäther oder Polyester gebunden sind.

Als Beispiele für die zur Darstellung der Polyester verwandten Dicarbonsäuren bzw. Dicarbonsäureanhydride seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester. Als zweiwertige Alkohole kommen z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol.

Auch die erfindungsgemäß infrage kommenden zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3), 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ammoniak, Äthanolamin, Äthylendiamin hergestellt.

Als erfindungsgemäß gegebenenfalls einzusetzende Ausgangskomponenten kommen auch Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen infrage. Auch in diesem Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen sollen Regel 2 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisen. Als Beispiele für derartige Verbindungen seien genannt: Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Pentandiol-(1,5), Hexandiol-Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Äthylen-diamin, 1,3-Diaminopropan, 1-Mercapto-3-amino-propan, 4-Hydroxy- oder -Amino-phthalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Hydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan.

Auch in diesem Fall können Mischungen von verschiedenen Verbindungen mit zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen verwendet werden.

Bevorzugte Verbindungen sind Additionsprodukte von Diisocyanaten mit zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäthern auf Basis Propylenoxid oder Äthylenoxid oder Mischblöcken der beiden, oder Polyestern, die durch Umsetzung von Adipinsäure mit Hexandiol-1.6 hergestellt werden.

Die Herstellung des NCO-Praepolymers erfolgt mit Vorteil so, daß die Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen mit den Diisocyanaten bei einem NCO/OH-Verhältnis von 2.0 - 1.01 umgesetzt werden.

Als Vernetzungsmittel können im Rahmen der vorliegenden Erfindung die gleichen verwendet werden, die herkömmlicherweise zur Herstellung von Zweikomponenten-Systemen eingesetzt werden. Bevorzugt als Vernetzungsmittel sind vor allem wegen der leichteren Zugänglichkeit Alkoxysiliciumverbindungen, die Tetraalkoxysilane oder Alkylpolysilicate sein können. Die Alkoxygruppen können 1-5 Kohlenstoffatome pro Gruppe enthalten. Beispiele für solche Gruppen sind Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy-, n-Butoxy-, Isobutoxy-, n-Pentyloxy- und Isopentyloxy- Reste.

Die erfindungsgemäßen Massen können mit jedem der üblichen Katalysatoren gehärtet werden, die für die Silanol-Kondensation geeignet sind. Beispiele hierfür sind die Metallsalze organischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat und Bleioctat. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zweikomponentenmassen auf der Basis von Polysiloxan-Polyurethan-Mischpolymeren erfolgt durch Mischen des Diorganopolysiloxans I mit den Verbindungen II und gegebenenfalls den Füllstoffen und/oder Weichmachern in einem handelsüblichen Knetter bevorzugt bei Raumtemperatur und anschließen der Zugabe des Vernetzers und des Härtungskatalysators.

Das Mengenverhältnis des Diorganopolysiloxans I zum Polyurethan-Praepolymer II ist nicht kritisch und kann überraschenderweise in weiten Grenzen zwischen 10-90 % variiert werden.

Die genannten Mischpolymeren können außer Vernetzer und Härtungskatalysator noch Füllstoffe und Weichmacher enthalten.

Als Füllstoffe können inaktive wie z.B. Quarzmehl, Calciumsilicat, Kreide oder Diatomeenerde sowie z.B. mit Trimethylsiloxygruppen oder mit Octamethylcyclotetrasiloxan beladene aktive und nicht beladene aktive Füllstoffe wie z.B. pyrogen in der Gasphase gewonnenes SiO_2 verwendet werden. Falls erwünscht, können auch Metalloxide wie Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO eingesetzt werden.

Als Weichmacher werden flüssige, inerte Organopolysiloxane, z.B. mit Trimethylsiloxygruppen endgestoppte Dimethylpolysiloxane, verwendet; und zwar in Mengen von 5 - 70 Gew.-%, bezogen auf das Basis-Diorganosiloxan mit SiOH -Endgruppen. Das zur Vulkanisation erforderliche Wasser kann in Form von Luftfeuchtigkeit oder durch direktes Einmischen den härtbaren 2-Komponenten-Siliconkautschuk-Polyurethan-Mischpolymeren zugeführt werden.

Durch die folgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert:

Beispiel 1

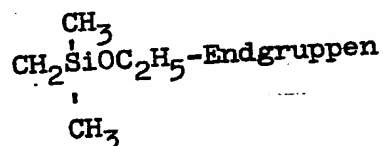
Herstellung eines Polyätherurethan-Praepolymers mit $\text{-CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{-}$ Endgruppen

1145 g (0,562 Mol) eines Polyäthers auf Propylenoxidbasis der OH-Zahl 54,8 werden eine Stunde bei 120°C im Ölpumpenvakuum entwässert und anschließend bei 100°C mit 196 g (1,124 Mol) eines Isomerengemisches von 2,4- und 2,6- Toluylendiisocyanat und 0,02 g Dibutylzinndilaurat zu einem α,ω -Diisocyanato-praepolymer umgesetzt.

Man kühlt auf 30°C ab und gibt innerhalb einer halben Stunde 242 g (1,124 Mol) Cyclohexylaminomethyl-dimethylmonoäthoxysilan hinzu, wobei sich die Mischung auf 40°C erwärmt. Nach weiteren 2 Stunden Rühren lassen sich keine freien NCO-Gruppen mittels IR nachweisen. Das Produkt hat eine Viskosität von 11.540 cP/25°C.

Beispiel 2

Herstellung eines Polyesterurethan-Praepolymers mit



760 g (0,45 Mol) eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglycol mit der OH-Zahl 66,5 werden mit 113 g (0,65 Mol) Toluylendiisocyanat zu einem NCO-Praepolymer umgesetzt. Addition von 46 g (0,214 Mol) Cyclohexylaminomethyl-dimethylmonoäthoxysilan liefert ein farblooses Produkt mit einer Viskosität von 25.000 cP/25°C.

Beispiele 3-6

100-b-Gew.-Teile eines OH-endgestoppten Polydimethylsiloxans der Viskosität 1.982 cP (=a) werden in einem Knetter mit 100-a-Gew.-Teilen des in Beispiel 1 hergestellten Polyurethan-Praepolymer mit

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 -Endgruppen (=b) innig vermengt. Hierein ver-

mischt man homogen 3 Gew.-Teile einer Lösung aus 78,2 % Tetraäthoxysilan und 21,8 % Dibutylzinndilaurat sowie 0,5 Gew.-Teile Wasser. Alle Vulkanisate weisen eine offene Zeit von mehr als 1 Stunde auf. Weitere experimentelle Daten sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Gegenüber dem Vergleichsbeispiel mit reinem Polysiloxan zeigen die Vulkanisate der Mischungen eine höhere Shore A Härte.

	Gewichtsteile:			
	100 a	80 a 20 b	60 a 40 b	40 a 60 b
Klebfreiheit nach	17 h	17 h	17 h	17 h
Shore-Härte A nach 24 h	0	12	7-8	2-3

Beispiele 7-9

Zu einer Mischung aus 100-b-Gew.-Teilen des Siliconöls a und 100-a-Gew.-Teilen des Polymers b werden im Kneter 30 Gew.-Teile Quarzmehl (Si kron [®] 6000) eingemischt. Anschließend verföhrt man wie in den Beispielen 3 - 6 beschrieben. Die Verarbeitungszeit dieser Abmischungen liegt über einer Stunde.

17

	Gewichtsteile		
	100 a 30 Quarzmehl	80 a 20 b 30 Quarzmehl	60 a 40 b 30 Quarzmehl
Klebfreiheit nach	20 h	20 h	20 h
Shore-Härte A nach 24 h	9	15-16	12-13

Beispiele 10-11

Entsprechend der Arbeitsweise der Beispiele 3-6 wird eine Mischung aus 100-d-Gew.-Teilen des Siliconöls a und 100-a-Gew.-Teilen des in Beispiel 2 hergestellten Polyurethan-Praepolymers mit SiOR-Endgruppen (=d) vulkanisiert.

Zusammensetzung:

80 Gew.-% a 60 Gew.-% a
20 Gew.-% d 40 Gew.-% d

Topfzeit

>1 Stunde >1 Stunde

Klebfreiheit nach

2 Stunden 2 Stunden

Shore-Härte A nach 24 Stunden

23 12